

リアルタイム 2次元 X線回折測定による超高真空下での有機半導体薄膜 成長過程の観察

Real-time Observation of Organic Semiconductor Thin Films Growth by 2-Dimensional Grazing Incidence X-ray Diffraction

吉本 則之^a, 小栗 貴文^a, 多田 圭佑^a, 小鹿 曹汰^a, 小金澤 智之^b,
菊池 護^a, 谷 正安^c, 中村 雅一^d, 廣沢 一郎^b

Noriyuki Yoshimoto^a, Takahumi Oguri^a, Keisuke Tada^a, Souta Koshika^a, Tomoyuki Koganezawa^b,
Mamoru Kikuchi^a, Masayasu Tani^c, Masakazu Nakamura^d, Ichiro Hirozawa^b

^a岩手大学工学部, ^b(公財)高輝度光科学研究センター, ^cRSE(株), ^d奈良先端大学院大学
^aIwate Univ., ^bJASRI, ^cRSE Co., Ltd., ^dNAIST

有機電子デバイスの特性を制御するために、有機半導体薄膜の形成初期過程の構造を調べることは重要である。我々はこれまで光子計数型 2次元検出器(PILATUS)を用いたすれすれ入射 X線回折(Grazing incidence X-ray diffraction: 2D-GIXD)により薄膜の成長過程をリアルタイムで構造評価できる成膜装置を作製し、有機半導体薄膜の成長過程の観察を行ってきた。この間、アセン系やチフォフェン系の有機半導体について薄膜の形成過程の構造解析を行いつつ、装置の改良を随時行い、基板加熱・冷却機能、電気測定、二元蒸着を可能とする機能を装置に付加してきた。今回は、装置の小型、軽量性を維持したまま、超高真空環境で有機半導体の成膜、観察が行えるように装置を改良し、 10^{-7} Pa 台の圧力下で Au 単結晶基板上のペンタセン蒸着膜の 2D-GIXD リアルタイム計測を行った。

キーワード： 有機半導体、真空蒸着膜、2D-GIXD、in-situ、リアルタイム観察、超高真空

背景と研究目的：

有機半導体材料を用いた電子デバイスの実用化に期待が寄せられている。有機電子デバイスは、炭素を主成分とする低融点の分子性結晶で構成されるため、軽く、やわらかく、成膜に必要とするエネルギーが比較的少ないという特徴がある。また有機半導体溶液をインクとして塗布することにより、印刷法によって電子デバイスを作製することも可能であることから、大面積デバイスなどへの応用に向けて多くの期待が寄せられている。しかしながら、有機電子デバイスの実用化のためには、活性層中のキャリアの移動度をさらに向上させるとともに、個々の素子の再現性と安定性を保証する必要がある。このために、高い特性をもつ新規材料の開発が進められている一方で、多結晶性の有機半導体薄膜中の粒界密度をいかにして減らすか、金属電極との接触抵抗をいかにして減らすか、膜中の不純物を減らし界面に形成されるキャリアトラップをいかにして減少させるか、という課題がある。これらの課題を解決するために、有機分子の基板上や電極との界面における詳細な構造を解明し、有機分子の配向、配列を制御する方法を確立し、単結晶薄膜を作製する技術を開発する必要がある。そのために、有機薄膜の蒸着過程、とりわけ第一分子層が形成される前後の初期過程の膜の構造をリアルタイムで知ることにより成膜制御に関する極めて重要な情報が得られる。

我々はこれまで、有機薄膜の成長過程を 2D-GIXD でその場リアルタイム観察するための真空蒸着装置を開発し、 10^{-4} Pa 程度の真空度において有機薄膜の形成過程の研究を行ってきた[1-4]。この研究の過程で、蒸着装置を随時改良し、基板加熱と冷却、電気計測の同時測定、二元蒸着を可能とする機能を装置に付加し、BL19B2 の高精度回折計に搭載可能な小型軽量性を維持したまま、装置を高度化することができた。今回は、本装置の改良を一段と進め、シール部分のメタル化とチャンパー本体をチタン製に変更することにより超高真空に対応させた装置を新たに作製し、超高真空下での有機薄膜の形成初期過程のリアルタイム 2D-GIXD 測定を行った。

実験：

試料として代表的な有機半導体であるペンタセンを用いた。ペンタセンの成膜には基板として Au の単結晶を用い、真空中で Au 単結晶(111)面上に Au を蒸着し清浄表面を形成した後にペンタセンを蒸着した。到達最高真空度は 8×10^{-7} Pa であった。成膜は蒸着速度 0.01 nm/s で行った。

2D-GIXD の測定は、SPring-8, BL19B2 において Huber 社製多軸回折計に光子計数型 2 次元検出器(PILATUS)を設置し、X 線エネルギーは、11.50 keV(Au 基板使用時)と 12.39 keV(SiO₂ 基板使用時)、入射角は 0.12°で測定した。試料と検出器を固定したまま 1 枚あたり 30 s の露光を行った。

結果および考察：

図 1 と図 2 に今回作製した成膜装置の外観と内部構造の写真を、図 3 に模式図それぞれ示す。装置上部に配置したるつぼから有機半導体試料を蒸発させ、成膜装置下部に配置した基板上に薄膜を堆積させる。上フランジには有機半導体用と金属用の 2 種類の蒸発源が配置され、超高真空中で金属膜を作製し、作製された金属清浄表面上に有機半導体を成膜することができる。二つの蒸発源と基板表面を覆うシャッターがそれぞれ備えられており、これらは今回独自に開発したマグネット式の軽量回転導入器を通して制御される。また、それぞれの蒸発源に対して膜厚モニターが設置されており、蒸発量の帰還制御が可能である。この膜厚モニターホルダーも自作し、装置の軽量化に貢献している。金属用蒸発源を有機半導体用に取り替えることにより、有機半導体の二元蒸着も可能であり、有機 EL 発光素子や有機太陽電池など有機半導体の pn 接合含む素子の研究にも使用可能である。装置下部の基板上に Be の窓を通して X 線を入射することができ、基板上の有機半導体によって散乱される X 線を PILATUS で測定する。今回は、シール部分を全てメタル化し、独自開発の小型回転導入器、チタン製チャンバー、加工により軽量化したフランジを投入することにより、高精度ゴニオメーターに搭載可能な小型軽量成膜装置で、 10^{-7} Pa 以下の超高真空を実現することに成功した。

Au 単結晶基板に超高真空中で Au を蒸着した後にペンタセンの薄膜形成過程をその場観察した。基板温度は室温で成膜し、結晶構造に及ぼす膜厚の効果をリアルタイムで調べた。図 4 と図 5 は、金単結晶上に蒸着中のペンタセンの 2D-GIXD パターンを示す。Au 単結晶上でもペンタセンの薄膜形成過程をリアルタイムで観察できることに成功した。回折ピークは SiO₂ 基板に比べて広がりが大きく中心部の回折強度が減少していた。これは、Au 単結晶基板のラフネスによるものと考えられ、基板の表面処理に改善すべき課題があることが示唆された。一方、超高真空の実験の待ち時間に実験した 10^{-4} Pa 台でのオリゴチオフェン誘導体の実験では、膜厚の増加にともなって X 線回折の位置がシフトすることが明らかとなった。また、一連のオリゴチオフェンの薄膜の 2D-GIXD 測定から、結晶構造が末端のアルキル基の鎖長に依存することが明らかとなった。今回見出したアルキル鎖長に依存する構造変化は対応するトランジスタ特性とよい相関を示すことから、分子構造と結晶構造、さらに成長様式と電気特性の関係を総合的に解明する手掛かりになるものと考えられる。



図 1. 成膜装置の外観

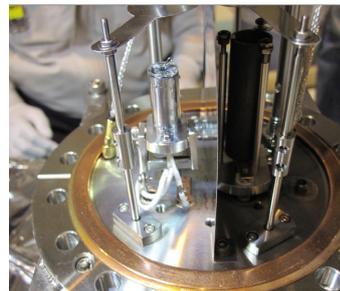


図 2. 成膜装置の内部(蒸発源部分)

すれすれ入射2次元X線回折: 2D-GIXD

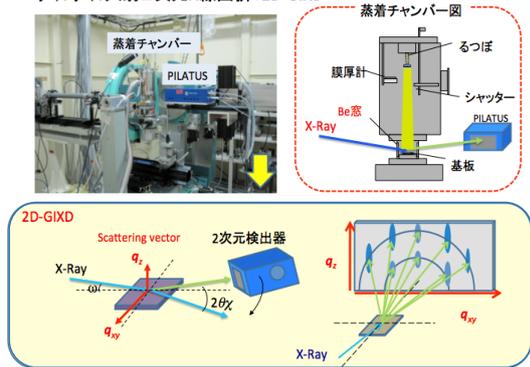


図 3. 装置と測定方法の模式図

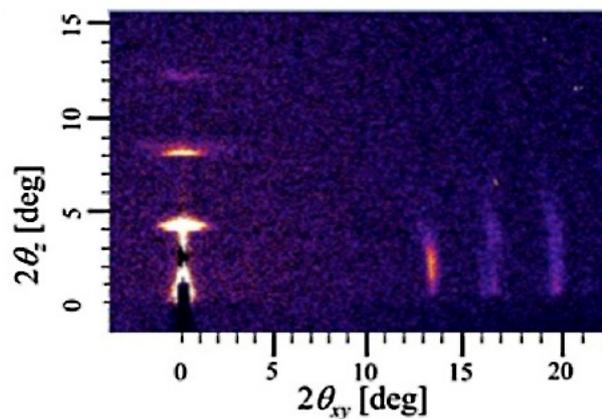


図 4. Au(111)上のペンタセン薄膜の 2D-GIXD パターン

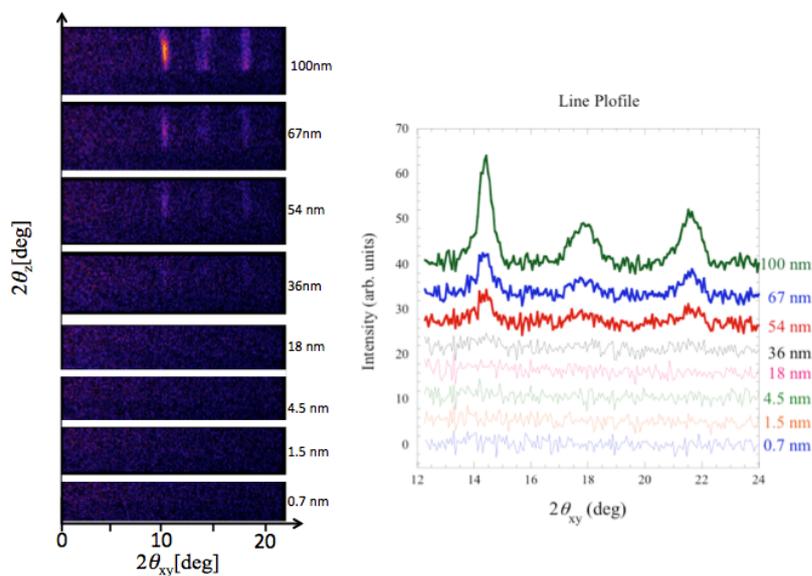


図 5. Au(111)上のペンタセン薄膜の 2D-GIXD の膜厚依存性

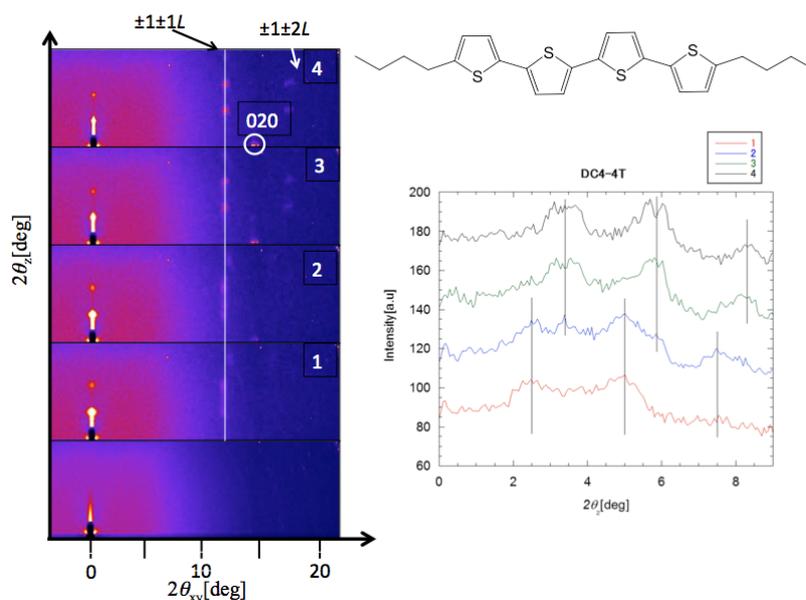


図 6. オリゴチオフェン薄膜の 2D-GIXD パターンの膜厚依存性。膜厚は 1: 2.4 nm, 2: 7.2 nm, 3: 14 nm, 4: 24 nm である。

今後の課題：

今回、超高真空中で有機半導体蒸着膜の成長初期過程を 2D-GIXD で観測することに成功した。また、オリゴチオフェンについて膜厚に依存する構造変化とその鎖長依存性を明らかにした。今後は、基板の前処理を充実させ、良く定義された基板を用いた超高真空下での有機半導体薄膜の形成初期の構造解明の実験を行う。

参考文献：

- [1] T. Watanabe et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **566**, 18 (2012).
- [2] T. Watanabe et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 01AD01 (2014).
- [3] 吉本則之 他、表面科学、**35** (4), 190 (2014).
- [4] 吉本則之 他、SPRING-8 利用者情報、**19** (4), 313 (2014).